

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-250380

(43)Date of publication of application : 27.09.1996

(51)Int.Cl.

H01G 9/058

H01M 4/02

H01M 4/04

(21)Application number : 07-046924

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 07.03.1995

(72)Inventor : YOSHIDA AKIHIKO
NONAKA SEIJI
YUKIMASA TETSUO
NOMOTO SUSUMU
IKEDA MASAKI

(54) POLARIZABLE ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the rate of filling a polarizable electrode with activated carbon by permitting the polarizable electrode to contain activated carbon fiber or activated carbon powder and at least either styrene-butadiene rubber or acrylonitrile butadiene rubber.

CONSTITUTION: A polarizable electrode is composed of activated carbon fiber or activated carbon powder and at least either styrene-butadiene rubber or acrylonitrile butadiene rubber or is composed of the mixture of such materials and a material that gives conductivity. The material that gives electrical conductivity is selected from carbon black, acetylene black, Ketjen black, graphite powder, carbon fiber and ruthenium oxide. The polarizable electrode is manufactured by processing the mixture of activated carbon fiber or activated carbon powder and at least either styrene-butadiene rubber or acrylonitrile butadiene rubber into sheet by pressurized molding or extrusion molding or doctor blade method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.08.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-250380

(43) 公開日 平成8年(1996)9月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/058		9375-5E	H 0 1 G 9/00	3 0 1 A
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	C
4/04			4/04	A
		9375-5E	H 0 1 G 9/00	3 0 1 B

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平7-46924	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成7年(1995)3月7日	(72) 発明者	吉田 昭彦 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	野中 誠治 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	行政 哲男 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 東島 隆治 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分極性電極およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高容量密度であり、かつ低抵抗である電気二重層キャパシタや電池に用いる分極性電極を提供する。

【構成】 活性炭繊維もしくは活性炭粉末と、スチレンブタジエンゴムおよびアクリロニトリルブタジエンゴムの少なくとも一種とによって構成した分極性電極。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活性炭繊維もしくは活性炭粉末と、スチレンブタジエンゴムおよびアクリロニトリルブタジエンゴムのうち少なくとも 1 種を含む分極性電極。

【請求項 2】 活性炭繊維もしくは活性炭粉末と、スチレンブタジエンゴムおよびアクリロニトリルブタジエンゴムのうち少なくとも 1 種と、導電性付与材とを含む分極性電極。

【請求項 3】 前記導電性付与材が、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛粉末、炭素繊維および酸化ルテニウムよりなる群から選択される請求項 2 記載の分極性電極。

【請求項 4】 活性炭繊維または活性炭粉末と、スチレンブタジエンゴムおよびアクリロニトリルブタジエンゴムのうち少なくとも 1 種を含む混合物を、加圧成型、押し出し成型またはドクターブレードのいずれかの方法でシート状に加工する分極性電極の製造方法。

【請求項 5】 活性炭繊維または活性炭粉末と、スチレンブタジエンゴムおよびアクリロニトリルブタジエンゴムのうち少なくとも 1 種を含む混合物を、加圧成型、押し出し成型もしくはドクターブレードのいずれかの方法によって、導電性基体の両面または片面に成型することにより、前記混合物と前記導電性基体を一体のシート状に加工する分極性電極の製造方法。

【請求項 6】 前記混合物が導電性付与材を含む請求項 4 または 5 記載の分極性電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、分極性電極と電解液との界面に生じる電気二重層を利用した電気二重層キャパシタや電池に用いる分極性電極およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電気二重層キャパシタは、分極性電極として活性炭を用い、活性炭と電解液との界面電気二重層に蓄積される電気二重層容量を利用した大容量コンデンサである。一般に、このような電気二重層キャパシタには、大別して次の 2 種類が存在する。すなわち、硫酸水溶液のような水溶液系電解液を用いたものと、プロピレンカーボネートのような有機溶媒に電解質を溶解させた有機溶液系電解液を用いたものである。図 6 および 7 は、それぞれ両者の代表例の構成を示すものである。水溶液系電解液を用いたキャパシタは、図 6 に示すように、セパレータ 50 を介して、活性炭粉末電極 51 および 52 が対向して配置され、さらに絶縁ゴムケース 53 と導電性電極 55 および 56 より構成される。活性炭粉末電極 51 および 52 は、活性炭粉末に濃硫酸水溶液を加えてペレット状に成型したもので、硫酸水溶液はバイングの役目もする。一方、有機電解液系キャパシタは、図 7 に示す構成を有する。それぞれアルミニウム溶射層

62 および 63 を有する、活性炭繊維の織布などからなる分極性電極 60 および 61 と、セパレータ 64 を配置し、さらにプロピレンカーボネートにテトラエチルアンモニウムパークロレートを溶解させた電解液を含浸して、絶縁性ガasketリング 67 を介してコイン型ケース 65 と蓋ケース 66 とを加圧封口してハウジングしたものである。

【0003】また、二次電池の分野でも、活性炭からなる分極性電極を正極に用いたものが開発されている。従来の活性炭繊維織布を分極性電極に用いたキャパシタでは、活性炭の充填密度の点で改良の余地があり、さらに活性炭の高い充填密度を実現することで高容量密度のキャパシタを得ることが出来る。さらに正極に活性炭を用いた電池、例えば Li-C 電池も、正極の活性炭の充填密度を高くすることで電池の容量を高くすることが出来る。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来の二つの電解液系のキャパシタにはそれぞれ次のような長所と短所がある。水溶液系キャパシタの長所は、電解液の電気抵抗が低く大電流負荷放電に適することであり、短所は電解液の分解電圧に左右されるキャパシタの使用耐電圧が高々 1.0V までしか得られないことである。そのため、高電圧での使用の時は、多くのキャパシタの直列接続を余儀なくされるため、長期の使用において信頼性の点で問題がある。一方、有機溶液系キャパシタの長所は、電解液の耐電圧が高い（～3V）ために、水溶液系のものよりも高電圧での使用が可能なことである。短所は、電解液の電気抵抗のためにキャパシタの内部抵抗が水溶液系のそれと比較して 5～10 倍になり、大電流負荷の用途での使用が困難なことである。本発明の目的は、容量密度が高く、内部抵抗の低い電気二重層キャパシタを実現するための分極性電極を提供することである。また、他の目的は、活性炭を分極性電極に用いた、高容量密度の二次電池を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の分極性電極は、活性炭繊維もしくは活性炭粉末と、スチレンブタジエンゴムおよびアクリロニトリルブタジエンゴムのうち少なくとも 1 種とを含むことを特徴とする。さらに、分極性電極が、活性炭繊維もしくは活性炭粉末と、スチレンブタジエンゴムおよびアクリロニトリルブタジエンゴムのうち少なくとも 1 種と、導電性付与材とで構成されることが好ましい。また、前記導電性付与材が、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛粉末、炭素繊維および酸化ルテニウムよりなる群から選択されるいずれかであることが好ましい。さらに、活性炭繊維としては、織布、不織布、フェルト、抄造体、チョップのうちいずれかを用いることができる。

【0006】また、本発明の分極性電極の製造方法は、

活性炭繊維または活性炭粉末と、スチレンブタジエンゴムおよびアクリロニトリルブタジエンゴムのいずれか1種以上により構成される混合物を、加圧成型、押し出し成型、ドクターブレードのいずれかの方法でシート状に加工する。さらに、導電性基体には、金属箔、ネット、パンチング板のいずれかを用いることができる。さらに、活性炭繊維または活性炭粉末と、スチレンブタジエンゴムおよびアクリロニトリルブタジエンゴムのいずれか1種以上により構成される混合物を、加圧成型、押し出し成型もしくはドクターブレードのいずれかの方法によって、導電性基体の両面または片面に成型することにより、前記混合物と前記導電性基体を一体のシート状に加工する。また、前記混合物にさらに導電性付与材を加えたものを、上記製造方法で加工する。

【0007】

【作用】本発明の分極性電極は、活性炭繊維もしくは活性炭粉末と、スチレンブタジエンゴムおよびアクリロニトリルブタジエンゴムのうち少なくとも1種とを含むことによって、分極性電極と金属基体との接着強度が向上し、分極性電極中の活性炭の充填率を大きくできる。そのため、本発明の分極性電極を用いることにより、高容量密度のキャパシタや電池が得られる。本発明の分極性電極は、活性炭繊維もしくは活性炭粉末と、スチレンブタジエンゴムおよびアクリロニトリルブタジエンゴムのうち少なくとも1種と、導電性付与材とを含むことによって、電気抵抗が低下する。そのため、本発明の分極性電極を用いることにより、低抵抗で大電流放電に適した電池もしくはキャパシタが得られる。すなわち、本発明の分極性電極を用いることにより、従来のものよりも高容量密度で大電流放電に適したキャパシタや電池が得られる。

【0008】

【実施例】次に本発明の具体的な実施例について述べる。

【実施例1】活性炭粉末（比表面積：1700m²/g、平均粒径：2μm）10重量部とアセチレンブラック2重量部とをキシレンに均一に混合分散させた。他方で、アクリロニトリルブタジエンゴムの粉末をキシレンに溶解させた。これらの活性炭粉末混合液とアクリロニトリルブタジエンゴム溶液とを、活性炭とアクリロニトリルブタジエンゴムとの重量比率が10/1になるように混合した。キシレンを蒸発させて得られた混合物を、加圧成型法により厚さ500μmに成型した。さらに、前記成型体の片面にプラズマ溶射法により厚さ100μmのアルミニウム層を形成した。このようにして得た本発明の分極性電極の構成を図1に示す。この分極性電極は、加圧成型体1とアルミニウム溶射層2とから構成されている。これを直径10mmの円形に打ち抜いた2つの分極性電極60および61を、図7に示すと同じように、セパレータ64を介してアルミニウム溶射層62および

63を外側にして対向させ、プロピレンカーボネートにテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを溶解させた電解液を含浸し、ガスケットリング67を介してコイン型ケース65と蓋ケース66とを加圧封閉し、コイン型キャパシタとした。

【0009】【実施例2】アセチレンブラックを省いた他は実施例1と同様にして分極性電極を構成し、同様にコイン型キャパシタを作製した。

【実施例3】実施例1で得た成型体を厚さ50μmのアルミニウム箔に圧着して分極性電極を構成し、実施例1と同じ電解液を用いて同じくコイン型キャパシタとした。

【実施例4】活性炭粉末（比表面積：1700m²/g、平均粒径：2μm）10重量部とアセチレンブラック2重量部とをキシレンに均一に混合分散させた。他方で、スチレンブタジエンゴムの粉末をキシレンに溶解させた。活性炭粉末混合液とスチレンブタジエンゴム溶液とを、活性炭とスチレンブタジエンゴムとの重量比率が10/1になるように混合した。キシレンを蒸発させて混合物を得た。図2に示すように、得られた混合物6を、押し出し成型金型5に入れ、プレス9で加圧し、金型5の中心部に配したローラーから供給される厚さ50μmのアルミニウムネット7と同時に押し出し成型することによって板状に成型した。ここに用いた金型ダイスの押し出し部の幅は1mmである。得られた成型物8は、図3に示すように中心部にアルミニウムネット10、外側部に成型体11および12を有する分極性電極である。一对の、集電体を含む分極性電極13をセパレータ14を介して渦巻き状に捲回し、これをアルミニウムケース15、ゴムパッキング16、リード17および18を用いてハウジングし、円筒型のキャパシタを作製した。用いた電解液は実施例1と同じとした。図4にその円筒型キャパシタの構造を示す。

【0010】【実施例5】活性炭粉末（比表面積：1700m²/g、平均粒径：2μm）10重量部とケッチェンブラック2重量部とをキシレンに均一に混合分散させた。アクリロニトリルブタジエンゴム粉末とスチレンブタジエンゴム粉末を等量混合し、キシレンに溶解させた。活性炭粉末混合液とアクリロニトリルブタジエンゴム溶液とを、活性炭と（アクリロニトリルブタジエンゴム＋スチレンブタジエンゴム）との重量比率が10/1になるように混合した。キシレンを蒸発して得られた混合物を加圧成型法により厚さ500μmの成型体に成型し、さらにその片面に厚さ10μmの導電性炭素粉末接着材層26を形成し、分極性電極20を得た。この分極性電極20を用いて、コイン型の二次電池を作製した。作製したコイン型二次電池の構造を図5に示す。分極性電極20を、導電性炭素粉末接着材層26の面が接するようにステンレス鋼製のコイン型ケース21内に配置し、その上にセパレータ22を介してリチウム金属電極

23を配置した。さらに蓋ケース24を配置し、ガスケットリング25を介してコイン型ケース21と蓋ケース24を加圧封口し、コイン型の二次電池を作製した。

【0011】以上の実施例で得られたキャパシタの特性*

*を比較例とともに表1に示す。

【0012】

【表1】

	容量 / F	インピーダンス / Ω		直流抵抗 / Ω
		1kHz	120kHz	
実施例 1	2.0	1	1	0.05
2	2.5	2	2	0.3
3	2.0	1	1	0.05
4	30	0.05	0.05	0.01
5	(2)	(5)	(5)	(0.5)
比較例 1	1	10	5	0.5
2	(1)	(10)	(5)	(1)

【0013】比較例1は図7に示す構造の従来のキャパシタであり、分極性電極60および61が活性炭繊維織布からなるものである。比較例2は実施例5における分極性電極20の代わりに活性炭繊維織布を正極に用いたコイン型の二次電池である。なお、コイン型キャパシタと電池はいずれもケースの体積を同じにした。但し、表1中の実施例5と比較例2の値は相対比較値で記述している。本実施例では、分極性電極用材料として活性炭粉末を用いたが、活性炭繊維の織布や不織布、またはフェルトでも可能である。また、活性炭繊維織布の空隙部に、アクリロニトリルブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴムおよび活性炭の混合物を充填することもできる。導電性付与剤として、黒鉛粉末、酸化ルテニウムまたは炭素繊維も使用できる。抄造体として、炭素繊維の他、ガラスまたは金属を加えたものでもよく、また、ガラス繊維や金属繊維とともに活性炭粉末を抄造したものを用いても良い。

【0014】

【発明の効果】以上のように本発明の分極性電極は、活性炭繊維または活性炭粉末と、スチレンブタジエンゴムおよびアクリロニトリルブタジエンゴムのうち少なくとも一種を含むことによって、この層と金属基体との接着強度が向上するため、活性炭の充填率を高くできる。さらにこの層は電気抵抗が低い。そのため、本発明の分極性電極を用いることにより、従来のものよりも高容量密※50

※度で低抵抗のキャパシタや電池が得られる。また、分極性電極中に導電性付与材を添加することにより、さらに低抵抗のキャパシタや電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の分極性電極の要部の斜視図である。

【図2】本発明の一実施例で用いる押し出し金型の縦断面図である。

【図3】本発明の他の実施例の分極性電極の斜視図である。

【図4】本発明の一実施例の分極性電極を用いた電気二重層キャパシタの一部を切り欠いた斜視図である。

【図5】本発明の一実施例の分極性電極を用いた電気二重層キャパシタの縦断面図である。

【図6】従来例の水溶液系電気二重層キャパシタの縦断面図である。

【図7】従来例の有機溶液系電気二重層キャパシタの縦断面図である。

【符号の説明】

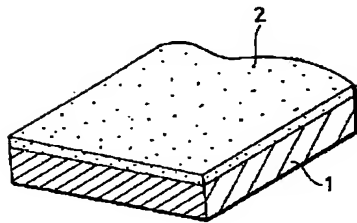
- 1 加圧成型体
- 2 アルミニウム溶射層
- 5 金型
- 6 混合物
- 7 アルミニウムネット
- 8 分極性電極

- 9 プレス
 10 アルミニウムネット
 11 成型体
 12 成型体
 13 分極性電極
 14 セパレータ
 15 アルミニウムケース
 16 ゴムパッキング
 17 リード
 18 リード
 20 分極性電極
 21 コイン型ケース
 22 セパレータ
 23 リチウム金属電極
 24 蓋ケース
 25 ガasketリング

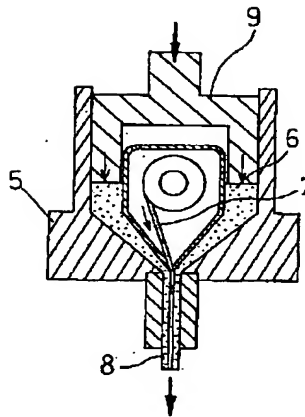
- * 26 導電性炭素粉末接着材層
 50 セパレータ
 51 活性炭粉末電極
 52 活性炭粉末電極
 53 絶縁ゴムケース
 55 導電性電極
 56 導電性電極
 60 分極性電極
 61 分極性電極
 10 62 アルミニウム溶射層
 63 アルミニウム溶射層
 64 セパレータ
 65 コイン型ケース
 66 蓋ケース
 67 ガasketリング

*

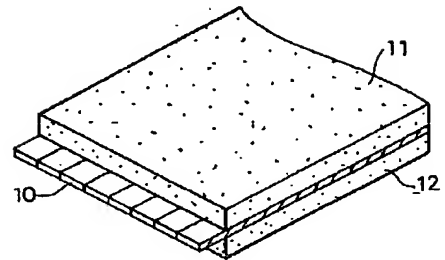
【図 1】



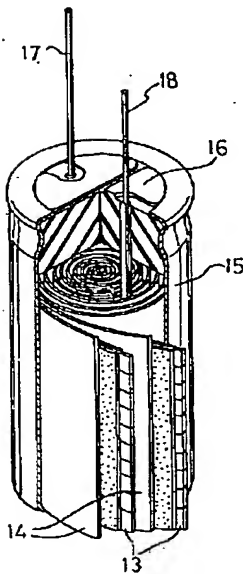
【図 2】



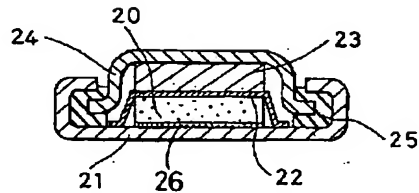
【図 3】



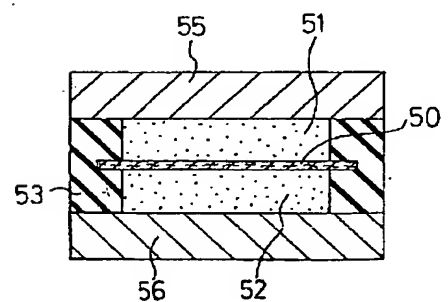
【図 4】



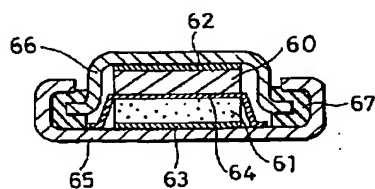
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 野本 進
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 池田 正樹
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内